

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-241557

(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/26

C08K 3/08

C08K 3/22

C08K 3/34

C08K 5/00

C08K 7/14

C08L 53/00

(21)Application number : 2001-039457 (71)Applicant : MAZDA MOTOR
CORP
CHISSO CORP
CHISSO SEKIYU
KAGAKU KK

(22)Date of filing : 16.02.2001 (72)Inventor : SAITO KOICHI
NAKAI TOSHIMORI
TOCHIOKA
TAKAHIRO

(54) LONG FIBER-REINFORCED POLYPROPYLENE RESIN
COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a long fiber-reinforced polypropylene resin composition having improved mechanical strength, stiffness and impact resistance and excellent in durability.

SOLUTION: This long fiber-reinforced polypropylene resin composition comprises a long fiber-reinforced polypropylene polymer composition comprising a propylene polymer modified with an unsaturated carboxylic acid or its anhydride having isotactic pentad fraction $\geq 96\%$ and 100-500 of melt flow rate, an alkaline earth metal compound and a glass fiber, and a single propylene-ethylene copolymer including a nucleating agent having melt flow rate of 10-60.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-241557
(P2002-241557A)

(43) 公開日 平成14年 8 月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	
3/22		3/22	
3/34		3/34	
5/00		5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-39457(P2001-39457)

(22) 出願日 平成13年 2 月16日 (2001.2.16)

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番32号

(71) 出願人 596032100

チッソ石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 3 号

(74) 代理人 100091731

弁理士 高木 千嘉 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度、剛性、耐衝撃性の何れもが改善され、かつ、耐久性にも優れた長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 不飽和カルボン酸若しくはその無水物で変性され、アイソタクチックペンタッド分率が96%以上、メルトフローレートが100~500であるプロピレン重合体、アルカリ土類金属化合物及びガラス繊維からなる長繊維強化プロピレン重合体組成物、並びに造核剤を含有するメルトフローレートが10~60であるプロピレン-エチレン共重合体組成物単独を含有してなる長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物による。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記長繊維強化プロピレン重合体組成物 55～90 重量%、および (B) 下記結晶性プロピレン-エチレン共重合体組成物 10～45 重量%を含有してなる長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物。ここで、(A) 長繊維強化プロピレン重合体組成物は、下記 (A1)、(A2) および (A3) :

(A1) プロピレン単独重合体を不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性させた変性プロピレン重合体、または該変性プロピレン重合体と未変性プロピレン単独重合体との混合物であって、アイソタクチックペンタッド分率 (P 値) が 96% 以上、メルトフローレート (230℃、21.18N; 以下「MFR」と略称する) が 100～500g/10min であるもの 20～64.9 重量%、

(A2) アルカリ土類金属の単体、水酸化物および酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種 0.1～5 重量%、

(A3) 長さ 2～50mm のガラス長繊維 35～75 重量%、から構成される組成物であり;

(B) 結晶性プロピレン-エチレン共重合体組成物は、下記 (B1) および (B2):

(B1) アイソタクチックペンタッド分率 (P 値) が 96% 以上、重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n (Q 値) が 6 以下、ヘキサン抽出率が 0.8 重量% 以下の重合体であるプロピレン単独重合部分と、プロピレン-エチレン共重合部分からなり、MFR が 10～60g/10min である結晶性プロピレン-エチレン共重合体 100 重量部、

(B2) 造核剤 0.01～1 重量部、から構成される組成物である。

【請求項 2】 (A1) 変性プロピレン重合体、または該変性プロピレン重合体と未変性プロピレン単独重合体との混合物の MFR が 100g/10min 以上 300g/10min 未満である請求項 1 に記載の長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 3】 (B1) 結晶性プロピレン-エチレン共重合体中のプロピレン単独重合部分のアイソタクチックペンタッド分率 (P 値) が 97% 以上である請求項 1 もしくは 2 に記載の長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 4】 (A) 長繊維強化プロピレン重合体組成物が、溶融引抜き法で製造されたペレットである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 5】 不飽和カルボン酸もしくはその無水物が無水マレイン酸である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 6】 (A2) アルカリ土類金属の単体、水酸化物および酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種が水酸化マグネシウムである請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 7】 (A1) プロピレン単独重合体を不飽和カ

ルボン酸もしくはその無水物で変性させた変性プロピレン重合体、または該変性プロピレン重合体と未変性プロピレン単独重合体との混合物であって、アイソタクチックペンタッド分率 (P 値) が 96% 以上、メルトフローレート (230℃、21.18N; 以下「MFR」と略称する) が 100～500g/10min であるもの 11.0～58.41 重量%、

(B1) アイソタクチックペンタッド分率 (P 値) が 96% 以上、重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n (Q 値) が 6 以下、ヘキサン抽出率が 0.8 重量% 以下の重合体であるプロピレン単独重合部分と、プロピレン-エチレン共重合部分からなり、MFR が 10～60g/10min である結晶性プロピレン-エチレン共重合体 9.901～44.996 重量%、

(A2) アルカリ土類金属の単体、水酸化物および酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種 0.055～4.5 重量%、

(B2) 造核剤 0.001～0.45 重量部および

(A3) 長さ 2～50mm のガラス長繊維 19.25～67.5 重量% からなり、前記 (A3) が、少なくとも前記 (A1) によって予め含浸されたものである長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、従来のものと比べて、機械的強度、剛性、耐衝撃性のいずれもが改善され、かつ耐久性にも優れた成形品を与える長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 強化用連続繊維束に溶融ポリプロピレン樹脂を含浸させたのち引抜き成形し、2～50mm の長さにペレタイズすることにより得られる、いわゆる長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物は、機械的強度や剛性、耐衝撃性等に優れた成形品を与えるため、自動車部品用途、工業部品用途等に広く使われている。ところが、用途によっては、これら項目のいずれも未だ不十分で、さらなる改良が望まれているのが現状である。

【0003】 機械的強度や耐衝撃性が改良された成形品を与える長繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物として、アルカリ土類金属化合物を配合した変性ポリオレフィンを強化繊維束に含浸させたのちペレタイズした組成物を、本出願人は国際公開番号 W099/20446 の国際特許出願として出願した。この組成物は、機械的強度やアイソット衝撃強度は充分であるものの、耐打抜き衝撃性や耐久性は未だ不満足なものであった。

【0004】 また、同じく、機械的強度や耐衝撃性が改良されたガラス繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物として、長繊維強化プロピレン重合体ペレットと、プロピレン-エチレンブロック共重合体とを混合した組成物が提案されている (特開平 5-239286 号公報、特開平 7-1733

(3)

29号公報)。この組成物もまた、機械的強度やアイソット衝撃強度は改良されているものの、剛性や、耐打抜き衝撃性、耐久性は未だ不満足なものであった。

【0005】上述のように、機械的強度、剛性、耐衝撃性、殊に耐打抜き衝撃性のいずれもが大きく改良され、かつ耐久性にも優れた成形品を与える長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物は未だ知られておらず、かかる組成物が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記不都合を解消し、機械的強度、剛性、耐衝撃性のいずれもが従来のものより改善され、かつ耐久性にも優れており、幅広い用途に好適に使用し得る長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記不都合点を解消した長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物を得るべく鋭意検討の結果、アルカリ土類金属化合物を配合した特定の変性プロピレン重合体をベースとする長繊維強化樹脂と、希釈材として特定の結晶性プロピレン-エチレン共重合体とをブレンドしてなる樹脂組成物が、上記課題の解決に対しきわめて有効であることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明は、以下に示される構成からなる。本発明は、(A)長繊維強化プロピレン重合体組成物と(B)結晶性プロピレン-エチレン共重合体組成物からなり、前者が55~90重量%、後者が10~45重量%からなる長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物に関する。前者の(A)長繊維強化プロピレン重合体組成物は、下記(A1)、(A2)及び(A3)からなり、その混合率は、それぞれ20~64.9重量%、0.1~5重量%及び35~75重量%である。

(A1)プロピレン単独重合体を不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性させた変性プロピレン重合体、または該変性プロピレン重合体と未変性プロピレン単独重合体との混合物であって、アイソタクチックペンタッド分率(P値)が96%以上、メルトフローレート(230℃、21.18N;以下「MFR」と略称する)が100~500g/10minであるもの、

(A2)アルカリ土類金属の単体、水酸化物および酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種、

(A3)長さ2~50mmのガラス長繊維。後者の(B)結晶性プロピレン-エチレン共重合体組成物は、下記

(B1)及び(B2)からなり、その混合割合は、(B1)100重量部に対して(B2)0.001~1重量部である。

(B1)アイソタクチックペンタッド分率(P値)が96%以上、重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n (Q値)が6以下、ヘキサン抽出分が0.8重量%以下の重合体であるプロピレン単独重合部分と、プロピレン-エチレ

ン共重合部分からなり、MFRが10~60g/10minである結晶性プロピレン-エチレン共重合体100重量部、(B2)造核剤0.01~1重量部。

【0009】本発明の好ましい態様として、(A1)における変性プロピレン重合体、または該変性プロピレン重合体と未変性プロピレン単独重合体との混合物のMFRが100g/10min以上300g/10min未満である上記樹脂組成物である。

【0010】別の好ましい態様として、(B1)結晶性プロピレン-エチレン共重合体中のプロピレン単独重合部分のアイソタクチックペンタッド分率(P値)が97%以上である上記樹脂組成物である。

【0011】更に、好ましい態様として、(A)長繊維強化プロピレン重合体組成物が、溶融引抜き法で製造されたペレットである上記樹脂組成物である。

【0012】更に、好ましい態様として、(A1)における不飽和カルボン酸もしくはその無水物が無水マレイン酸である上記樹脂組成物である。

【0013】更に、好ましい態様として、(A2)におけるアルカリ土類金属の単体、水酸化物および酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種が水酸化マグネシウムである上記樹脂組成物である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の(A)長繊維強化プロピレン重合体組成物を構成する、(A1)プロピレン単独重合体を不飽和カルボン酸もしくはその無水物で変性させた変性プロピレン重合体、または該変性プロピレン重合体と未変性プロピレン単独重合体との混合物としては、剛性、耐衝撃性、耐久性の改良効果の点から、アイソタクチックペンタッド分率(P値)が96%以上、MFRが100~500g/10minであることが必要であり、好ましくは、MFR100g/10min以上300未満のものである。(A1)が変性プロピレン重合体と未変性プロピレン単独重合体との混合物である場合も、混合物として上記範囲であることが必要である。ただし、剛性、耐衝撃性、耐久性の改良効果の点からは、未変性プロピレン単独重合体を使用せず、(A1)の実質全量を変性プロピレン重合体とするのがより好ましい。ここで、アイソタクチックペンタッド分率とは、分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率を表し、macromolecules 8687(1975)の記載に基き、 ^{13}C -NMRを使用して測定することができる。

【0015】前記変性プロピレン重合体の製造方法としては、アイソタクチックペンタッド分率が96%以上のプロピレン単独重合体を、該重合体100重量部に対し、不飽和カルボン酸もしくはその無水物0.1~5重量部、および有機過酸化物0.01~0.5重量部とともに溶融混練するなどの方法が挙げられる。有機過酸化物の配合量は、MFRが前記範囲となるよう、適宜調整する必要がある。

(4)

【0016】アイソタクチックペンタッド分率が96%以上であるプロピレン単独重合体の製造方法としては、特に限定されず、公知のいずれの方法も採用可能である。一例としては、特開昭58-104907号公報に開示された方法を挙げることができる。

【0017】上記不飽和カルボン酸もしくはその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ナジック酸（商品名；エンドーシスービスクロー[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸）、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸（商品名；無水エンドーシスービスクロー[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸）、無水イタコン酸などが挙げられるが、ガラス繊維補強効果の点から、無水マレイン酸が好ましい。

【0018】本発明の（A）長繊維強化プロピレン重合体組成物を構成する、前記（A2）のアルカリ土類金属の単体、水酸化物、酸化物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどが例示され、これらの単独または2種以上を用いることができる。剛性、耐衝撃性の改良効果の点からは、水酸化マグネシウムを使用することが好ましい。

【0019】本発明の（A）長繊維強化プロピレン重合体組成物を構成する前記（A3）の長さ2～50mmのガラス長繊維の原料としては、連続状ガラス繊維束が用いられ、これはガラスロービングとして市販されている。通常、その平均繊維径は4～30μm、フィラメント集束本数は400～10,000本、およびテックス番手は300～20,000g/kmであるが、好ましくは平均繊維径9～23μm、集束本数1,000～6,000本のものである。補強効果の点から、表面には、樹脂に対する界面接着性付与のためにシラン処理が施されていることが好ましい。以上

（A1）～（A3）の配合割合としては、（A1）20～64.9重量%、（A2）0.1～5重量%、および（A3）35～75重量%である。

【0020】（A）の長繊維強化プロピレン重合体組成物の製造方法としては、熔融引抜き法として公知の方法がいずれも採用できる。通常、押出機先端に設けられた含浸槽中に、押出機より（A1）および（A2）からなる熔融樹脂を供給する一方、（A3）の原料である連続状ガラス繊維束を通過させ、該ガラス繊維束に該熔融樹脂を含浸させたのちノズルを通して引抜き、2～50mmの長さにペレタイズする方法がとられる。

【0021】（A1）、（A2）の供給方法としては、
1）変性プロピレン重合体、アルカリ土類金属化合物（単体、水酸化物、酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種）をドライブレンドし、押出機のホッパーに投入して供給する方法、

2）変性プロピレン重合体、未変性プロピレン単独重合体、アルカリ土類金属化合物（単体、水酸化物、酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種）をドライブレ

ンドし、押出機のホッパーに投入して供給する方法、

3）プロピレン単独重合体、不飽和カルボン酸もしくはその無水物、有機過酸化物、アルカリ土類金属化合物

（単体、水酸化物、酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種）をドライブレンドして押出機のホッパーに投入し、変性も同時に行いながら供給する方法、

4）少なくとも2ヵ所の原料供給口を有する押出機を用い、プロピレン単独重合体、不飽和カルボン酸もしくはその無水物、および有機過酸化物のドライブレンド混合物を第1供給口から投入して変性を行いながら、アルカリ土類金属化合物（単体、水酸化物、酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種）を第2供給口から投入し、供給する方法、などがとり得るが、剛性、耐衝撃性、耐久性の改良効果の点からは、1）、2）、4）が好ましい。

【0022】なお、含浸方法については、良好な含浸性が得られる方法であれば公知の方法がいずれも採用でき、ガラス繊維束を張力下にスプレダー表面上を接触通過させることによって熔融樹脂を含浸させる方法（特公昭63-37694号公報）、ガラス繊維束を、含浸ダイス中に設けられた開繊ピン対の間を非接触で通過させることにより含浸させる方法（国際公開W097/19805）など、いずれも採用可能であるが、高速引取り時の毛羽発生の問題が少ない点では、後者の方が好ましい方法である。

【0023】本発明の（B）結晶性プロピレンーエチレン共重合体組成物を構成する（B1）結晶性プロピレンーエチレン共重合体としては、同じく、剛性、耐衝撃性、耐久性の改良効果の点から、アイソタクチックペンタッド分率が96%以上、 M_w/M_n （Q値）が6以下、ヘキサン抽出率が0.8重量%以下の重合体であるプロピレン単独重合部分と、プロピレンーエチレン共重合部分とからなり、MFRが10～60g/10minである共重合体であることが必要である。アイソタクチックペンタッド分率（P値）は、好ましくは97%以上である。また、

（B1）共重合体中のトータルエチレン含有量は、30重量%未満であることが必要である。ここで、重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n のそれぞれは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定できる。

【0024】上記共重合体の製造方法としては特に限定されず、公知のいずれの方法も採用可能である。一例としては、特開平8-269124号公報に開示された方法を挙げることができる。すなわち、少なくともマグネシウム原子、チタン原子、ハロゲン原子、多価カルボン酸エステルを含む固体触媒成分と、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物、およびt-ブチルトリエトキシシランなどの電子供与性化合物から得られる高立体規則性触媒を用い、第1段階としてプロピレンの単独重合を実施し、第2段階としてプロピレンとエチレンとの共重合を実施する方法である。該共重合は、通常、重

(5)

合温度20～80℃、圧力5MPa以下で行われる。このとき、プロピレンとエチレンの重合器への供給方法は特に限定されないが、共重合部分の含有量としては、好ましくは30～80重量%である。ヘキサン抽出分を上記範囲とするため、スラリー法で重合することが望ましい。

【0025】本発明の(B)共重合体組成物としては、剛性、耐衝撃性、耐久性の改良効果の点から、前記(B1)共重合体100重量部に対し、(B2)造核剤を0.01～1重量部配合することが望ましい。造核剤としては、タルク、コハク酸、リチウムベンゾエート、ナトリウムベンゾエート、アルミニウムヒドロキシビス(4-*t*-ブチルベンゾエート)、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ビス(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ビス(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ビス(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ビス(3',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、ナトリウム-ビス(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、①アルミニウムジヒドロキシ-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、②アルミニウムヒドロキシ-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]および③ステアリン酸リチウムの3成分からなる混合物(1:1:1(重量比))、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリアリルトリメチルシラン、N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキシアミドなどを例示することができる。

【0026】該(B)共重合体樹脂組成物の形状としては、ペレット状、顆粒状、フレーク状、パウダー状等、特に制限はないが、(B1)及び(B2)を混合し、溶融混練したペレットが好ましく用いられる。

【0027】本発明における、(A)長繊維強化プロピレン重合体組成物と(B)結晶性プロピレン-エチレン共重合体組成物との配合は、ドライブレンド方式でかわらない。むしろ、組成物中の繊維長を保持し、より高い剛性、耐衝撃性、耐久性の改良効果を得るためには、ドライブレンド後は押出機を通さず、直接射出成形機等の成形機に供する方が好ましい。配合比率については、

(A)長繊維強化プロピレン重合体組成物中のガラス繊維含有量と、最終成形品に求められるガラス繊維含有量とによって決まってくるが、剛性、耐衝撃性、耐久性の改良効果の点から、(A)55～90重量%、(B)10～45重量%である。

【0028】本発明の組成物は、上記のほかにも、必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電

8

防止剤などを添加することができる。

【0029】本発明の長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物から得られる成形品の製造方法、すなわち成形方法は、射出成形法、押出成形法、中空成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法等の公知の成形法をなんら制限なく適用できるが、特に射出成形法、圧縮成形法、および射出圧縮成形法が好ましい。得られた成形品は小型から大型までの種々の用途に幅広く使用できるが、なかでも、自動車用中～大型成形品用途に好適に使用することができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例および比較例にて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に制限されるものではない。

【樹脂の測定方法】

①アイソタクチックペンタッド分率(P値)

Macromolecules 8 687 (1975)の記載に準拠し、¹³C-NMRを使用して測定した。

②MFR

JIS-K7210の試験条件14に基づき測定した。

③Mw/Mn(Q値)

試料を135℃のオルトジクロルベンゼンに溶解させ、GPC(Gel Permeation Chromatography)装置(150℃型、ウォーターズ社製、使用カラム:TSK GELGMH6-H T)を用いて測定した。

④ヘキサン抽出量

粉碎サンプル2gをソックスレー抽出器にセットし、ヘキサンにて2hr抽出を行った。抽出前後のサンプルの重量から、抽出量を算出した。

【0031】[成形品の評価方法]

①引張弾性率

JIS K-7113に準拠して測定した。テストピースとしては、組合わせ試験片金型により成形したJIS 1号ダンベルを用いた。

②打抜き衝撃 破壊エネルギー

ASTM D3763に準拠した打抜き衝撃試験を実施した。組合わせ試験片金型により成形した50mm×50mm×3mm厚の成形品について、ジェネラルリサーチ製ダイナタップ衝撃試験機にて破壊エネルギー値を測定した。

③曲げ疲労限

組合わせ試験片金型により成形したASTM D671B法 Type 1のテストピースを用い、ASTM D671B法に準拠して、雰囲気温度80℃、1800cycle/minの条件で曲げ疲労試験を実施した。10⁷サイクル時の応力値を曲げ疲労限とした。

【0032】実施例1

平均繊維径17μm、テックス番手2310g/kmのガラスロービングを280℃に加熱した含浸槽に導く一方で、該含浸槽内には、P値が97.3%、MFRが140g/10minの無水マレイン酸変性プロピレン重合体(表1中「変

(6)

性PP」と略)と、水酸化マグネシウム(長繊維強化プロピレン重合体組成物中2.0重量%になるように配合した)との熔融混練物を押出機から供給した。ガラスローピングにポリプロピレン樹脂を含浸させた後、2.3mm径の円形ノズルを通して引き抜き、冷却後10mmの長さにカットして、ガラス繊維含有量が50重量%の長繊維強化プロピレン重合体組成物ペレットを得た。

【0033】一方、プロピレンP値が97.1%、Q値が5.4、ヘキサン抽出量が0.6重量%である単独重合部分とプロピレン-エチレン共重合部分からなり、トータルエチレン含量が6.5重量%、MFRが30g/10minである結晶性プロピレン-エチレン共重合体100重量部に対し、平均粒径2.5μmのタルク0.2重量部を添加 *

*して200℃で熔融混練した、結晶性プロピレン-エチレン共重合体組成物ペレットを準備した。

【0034】最終組成としてガラス繊維含有量が40重量%となるよう、上記長繊維強化樹脂ペレットを80重量%、上記共重合体組成物ペレットを20重量%の割合でドライブレンドし、シリンダー温度250℃に設定した射出成形機に供し、組合わせ試験片金型により、評価に必要なテストピースを成形した。これらテストピースについて、それぞれの評価を実施したが、いずれも良好であった。結果は表1に示した。

【0035】

【表1】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例5
(A)長繊維強化ペレット	(A1)変性PP	P値	97.3	96.5	97.2	97.3	95.0	97.3	97.3	97.3	97.3	97.3	97.3	97.3
		HFR	140	150	240	140	150	140	140	140	140	140	140	140
	(A2)アルカリ土類金含有量	重量%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	(A3)ガラス繊維含有量	重量%	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
(B)共重合体樹脂組成物	ポリマータイプ	—	プロック	プロック	プロック	プロック	プロック	ホモ	プロック	プロック	プロック	プロック	プロック	プロック
	P値	%	97.1	97.1	97.1	96.4	97.1	97.1	96.8	95.0	95.3	96.9	97.0	97.1
	Q値	—	5.4	5.4	5.4	5.1	5.4	5.4	7.9	7.1	5.5	7.8	5.6	5.4
	ヘキサン抽出量	重量%	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	1.2	1.1	1.2	0.8	1.2	0.6
	MFR	g/10min	30	30	30	55	30	30	33	29	26	26	29	30
	添加剤含有量	重量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0.2
ブレンド比率	(A)長繊維強化樹脂	重量%	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	60
	(B)希釈材	重量%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	40
最終ガラス繊維含有率		重量%	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	30
評価結果	引張強性率	MPa	9280	9120	9310	9070	8180	7630	8650	7570	7820	8140	7900	7190
	打抜き衝撃エネルギー	J	20	19	19	18	13	12	11	16	17	12	17	16
	曲げ疲労限	MPa	39	38	37	37	25	24	27	21	22	26	29	26

【0036】実施例2

無水マレイン酸変性プロピレン重合体として、P値が96.5%、MFRが150g/10minのものをを用いた以外は、すべて実施例1と同様にして、長繊維強化重合体組成物ペレットの製造、ドライブレンド、成形、評価を実施したが、結果はいずれも良好であった。

【0037】実施例3

無水マレイン酸変性プロピレン重合体として、P値が97.2%、MFRが240g/10minのものをを用いた以外は、すべて実施例1と同様にして、長繊維強化重合体組成物ペレットの製造、ドライブレンド、成形、評価を実施したが、結果はいずれも良好であった。

【0038】実施例4

結晶性プロピレン-エチレン共重合体組成物として、プロピレン単独重合部分の重合体のP値が96.4%、Q

値が5.1、ヘキサン抽出量が0.7重量%であって、トータルエチレン含量が6.8重量%、MFRが55g/10minである結晶性プロピレン-エチレン共重合体100重量部と、平均粒径2.5μmのタルク0.2重量部とを200℃で熔融混練した、共重合体樹脂組成物ペレットを用いたほかは、すべて実施例1と同様にして、ドライブレンド、成形、評価を実施したが、結果はいずれも良好であった。

【0039】比較例1

無水マレイン酸変性プロピレン重合体として、P値が95.0%、MFRが150g/10minのものをを用いた以外は、すべて実施例1と同様にして、長繊維強化重合体組成物ペレットの製造、ドライブレンド、成形、評価を実施したが、P値が本発明範囲外であるために、打抜き衝撃、曲げ疲労限が不満足であった。

(7)

11

【0040】比較例2

水酸化マグネシウムを配合しないほかは、すべて実施例1と同様にして、長繊維強化重合体組成物ペレットの製造、ドライブレンド、成形、評価を実施したが、引張弾性率、打抜き衝撃、曲げ疲労限のいずれも不満足なものであった。

【0041】比較例3

結晶性プロピレン-エチレン共重合体のかわりに、表1に記載した通りのプロピレン単独重合体（表1中「ホモ」と記載）を用いたほかは、すべて実施例1と同様に
10 して、ドライブレンド、成形、評価を実施したが、打抜き衝撃、曲げ疲労限が不満足なものであった。

【0042】比較例4～7

結晶性プロピレン-エチレン共重合体として表1に記載した通りの共重合体を用いたほかは、すべて実施例1と同様にして、ドライブレンド、成形、評価を実施したが、引張弾性率、曲げ疲労限が不満足であった。

【0043】比較例8

12

造核剤を配合しなかったほかは、すべて実施例1と同様にして、共重合体組成物ペレットの製造、ドライブレンド、成形、評価を実施したが、引張弾性率、曲げ疲労限が不満足なものであった。

【0044】実施例5

最終組成としてガラス繊維含有量が30重量%となるようドライブレンドしたほかは、すべて実施例1と同様にして、成形、評価を実施したが、結果はいずれも良好であった。

【0045】

【発明の効果】本発明の長繊維強化ポリプロピレン樹脂組成物は、特定の長繊維強化重合体組成物と特定の希釈材とを組合せたことにより、機械的強度、剛性、耐衝撃性、殊に打抜き衝撃性のいずれもが大きく改良され、かつ耐久性にも優れたものである。このため、小型から大型までの種々の用途に幅広く使用できるが、なかでも、自動車用中～大型成形品用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ド(参考)

C 0 8 K 7/14

C 0 8 K 7/14

C 0 8 L 53/00

C 0 8 L 53/00

(72)発明者 斉藤 晃一

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社高分子研究所内

(72)発明者 柄岡 孝宏

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
株式会社内

(72)発明者 中井 利守

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 4J002 BB12X BB21W BP02Y DA096

DA116 DE076 DE086 DJ048

DL007 EF078 EH048 EP028

EW048 EX038 FA047 FB097

FD017 FD208 GM00 GN00